Письма в ЖЭТФ, том 54, вып. 8, стр. 477 — 480 25 октября 1991 г.

К ТЕОРИИ РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ АДСОРБАТОВ С ПОМОЩЬЮ СКАНИРУЮЩЕГО ТУННЕЛЬНОГО МИКРОСКОПА (СТМ)

С.Н.Молотков

Институт физики твердого тела АН СССР
142432, Черноголовка, Московская обл.

Поступила в редакцию 19 сентября 1991 г.

В работе рассмотрено туннелирование в сканирующем микроскопе через молекулу адсорбата, возбужденную внешним лазерным облучением. Получена формула для фотоиндуцированного туннельного тока для этого случая.

Новые модификации СТМ, кроме обычного измерения рельефа поверхности, дают возможность исследовать атомные силы на поверхности [1], локальную термоэдс [2], излучение фотонов [3], ионную проводимость [4], а также получать информацию о локальной плотности состояний на поверхности [5] и адсорбатов на ней [6], исследовать с атомной чувствительностью отдельные парамагнитные центры [7]. Недавно был продемонстрирован новый режим работы СТМ [8]. В этом режиме туннельный промежуток подвергается лазерному облучению, и измеряется наведенный туннельный фототок (ТФ) (так называемый выпрямленный, стационарный ток в отсутствие внешнего приложенного напряжения). Оказалось, что ТФ чувствителен к структуре поверхности на атомном уровне [8]. Данный режим работы открывает новые интересные возможности. Измерения на различной частоте облучения позволяют исследовать резонансные колебания связанные с адсорбатами или другими оптически-активными возбуждениями. Такие резонансные колебания могут быть локализованы на поверхности с атомарным разрешением. В работе будет получено выражение для ТФ, когда туннелирование происходит через оптически-возбужденный адсорбат.

Воспользуемся методом туннельного гамильтониана (ТГ) при описании туннелирования между двумя подсистемами: первая - кристалл+адсорбат, вторая - игла.

ТГ в базисе сильной связи может быть представлен в виде

$$\hat{H}_t = \sum_{\substack{n,\ n' \\ i,\ i'}} \left\{ \left[T^{nn'}_{ii'} + \frac{eE(t)}{\hbar\omega} d_{ii'} T^{nn'}_{ii'} + \vec{u}_i(t) \frac{dT^{nn'}_{ii'}}{d\vec{R}} \right] c^+_{in} c_{i'n'} + \text{э.с.} \right\}. \qquad (1)$$

Первый член описывает перескоки электронов с орбитали $\varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_i)$ в кристалле на орбиталь $\varphi_{n'}(\vec{r} - \vec{R}_{i'})$ в игле (n-тип орбитали, $s, p, d...$). Второй член отвечает за взаимодействие электронов с электрическим полем с частотой ω в туннельном промежутке. Третий член ответственен за изменение туннельного матричного элемента при смешении атомов адсорбата (вблизи резонанса именно они дают основной вклад). Реально длина волны поля существенно превышает величину туннельного промежутка, поэтому можно считать поле однородным. В формуле (1) введены обозначения

$$d_{ii'} = \int\limits_{\vec{R}_i}^{\vec{R}_{i'}} \vec{E}_0 d\vec{l}/|\vec{E}_0|,$$

$$T_{ii'}^{nn'} = \frac{i\hbar^2}{2m}\int [\varphi_n(\vec{r}-\vec{R}_i)\frac{d}{d\vec{r}}\varphi_{n'}^*(\vec{r}-\vec{R}_{i'}) - \varphi_{n'}^*(\vec{r}-\vec{R}_{i'})\frac{d}{d\vec{r}}\varphi_n(\vec{r}-\vec{R}_i)]ds. \tag{2}$$

В данном одночастичном подходе не учитывается влияние туннелирующего электрона на состояние адсорбата. Такое приближение, как следует из анализа экспериментальной ситуации, оправдано для слоев адсорбата и больших молекул [6], но в принципе может быть не вполне справедливым для малых молекул типа CO).

Вынужденные колебания атомов адсорбата под действием электрического поля описываются стандартными уравнениями

$$M_s\ddot{\vec{u}}_s(t) + \gamma_s\dot{\vec{u}}(t) = -\sum_{s'}\vec{G}_{ss'}\vec{u}_{s'}(t) + e_s E_0\sin(\omega t) \tag{3}$$

$\vec{G}_{ss'}$ - матрица упругих констант, e_s, M_s - эффективный заряд и масса иона, γ_s - феноменологическая константа затухания из-за взаимодействия с другими модами. Вблизи резонансных частот можно пренебречь смещением других атомов на поверхности вдали от острия иглы и молекулы. Амплитуды смещений с учетом (3) представляются в виде

$$\vec{u}_s(t) = \vec{u}_s^0(\omega)e^{i\omega t} + \text{к.с.} = \frac{\sum\Delta_{ss'}e_{s'}}{\det\{M_s\omega^2 - i\gamma_s\omega + G_{ii'}^{nn'}\}}E_0 e^{i\omega t} + \text{к.с.} = \hat{\alpha}(\omega)\vec{E}_0 e^{i\omega t} + \text{к.с.}, \tag{4}$$

здесь $\hat{\alpha}(\omega)$ - матрица поляризуемости, имеющая особенности на резонансных частотах (в нулях det).

Выражение для туннельного тока может быть представлено через келдышевские функции Грина (ФГ) [9], имеем

$$I(t) = \frac{e}{\hbar}\mathrm{Sp}\{(\hat{T} + \hat{E}(t) + \hat{U}(t))\hat{G}_{ct}^{+-}(t,t) - \hat{G}_{tc}^{+-}(t,t)(\hat{T} + \hat{E}(t) + \hat{U}(t))^+\}. \tag{5}$$

Шпур вычисляется по орбитальным и пространственным индексам. Индексы c, t относятся к кристаллу и игле. Введены следующие обозначения:

$$\hat{T} = \{T_{ii'}^{nn'}\},\ \ \hat{E}(t) = \hat{E}_0 e^{i\omega t} + \text{к.с.} = \left\{\frac{2eE_0}{i\hbar\omega}T_{ii'}^{nn'}d_{ii'}\right\}e^{i\omega t} + \text{к.с.},$$

$$\hat{U}(t) = \hat{U}_0(\omega)e^{i\omega t} + \text{к.с.} = \left\{-2i\vec{u}_i^0(\omega)\frac{dT_{ii'}^{nn'}}{d\vec{R}_{i'}}\right\}e^{i\omega t} + \text{к.с.}. \tag{6}$$

Используя представление квазиэнергии для ФГ

$$\hat{G}(t,t') = \sum_{n=-\infty}^{+\infty}\hat{G}_n(t-t')e^{i\omega n(t+t')/2}, \tag{7}$$

во втором порядке по $\hat{H}_t$ для стационарного ТФ как функции частоты внешнего поля находим

$$I_\Phi(\omega) = \frac{2\pi e}{\hbar}\mathrm{Sp}\int\{[\hat{U}_0(\omega)+\hat{E}_0]\hat{\rho}_c(\Omega+\frac{\omega}{2})[\hat{U}_0(\omega)+\hat{E}_0]^+\hat{\rho}_t(\Omega-\frac{\omega}{2})[n_c(\Omega+\frac{\omega}{2})-n_t(\Omega-\frac{\omega}{2})]-$$

$$-[\hat{U}_0(\omega)+\hat{E}_0]\hat{\rho}_c(\Omega-\frac{\omega}{2})[\hat{U}_0(\omega)+\hat{E}_0]^+\hat{\rho}_t(\Omega+\frac{\omega}{2})[n_t(\Omega+\frac{\omega}{2})-n_c(\Omega-\frac{\omega}{2})]\}d\Omega, \quad (8)$$

где $n_{c,t}$ - одночастичные функции распределения, $\hat{\rho}_{c,t}$ - матрицы плотности состояний кристалла+адсорбат и иглы, соответственно, и которые имеют вид

$$\hat{\rho}_{c,t}(\Omega)=\{\rho_{ii'}^{nn'}(\Omega)\}=\{\sum_{\mu}A_{in}^{\mu}A_{i'n'}^{\mu *}\delta(\Omega-\epsilon_{\mu})\}, \quad (9)$$

ϵ_{μ} - собственное значение энергетического спектра, A_{in}^{μ} - коэффициенты разложения собственной функции уровня ϵ_{μ} по локализованным орбиталям $\varphi_n(\vec{r}-\vec{R}_i)$. Вся информация об электронной и атомной структуре кристалла+адсорбата и иглы содержится в коэффициентах A_{in}^{μ}.

Качественно возникновение фототока можно объяснить следующим образом. Туннельный ток представляет собой разность двух потоков из кристалла в иглу и из иглы в кристалл. В отсутствие облучения внешнего приложенного напряжения потоки из кристалла в иглу и наоборот равны. При воздействии внешнего облучения на туннельный промежуток (приложенное напряжение отсутствует) при туннелировании из кристалла в иглу электрон может поглотить квант энергии ω и попасть в энергетическое состояние в игле сдвинутое по отношению к его начальной энергии в кристалле на ω. Существует и обратный процесс: при туннелировании из иглы в кристалл электрон также может поглотить квант энергии ω. Разность двух потоков дает суммарный туннельный фототок, который дается формулой (8).

Вблизи резонансной частоты ω_s (условие близости $M_s(\omega^2-\omega_s^2)l^2/\hbar\omega \ll 1$, l - характерная длина туннельного промежутка) можно пренебречь $\hat{E}_0$ в формуле (8). Для стационарного ТФ в отсутствие внешнего приложенного напряжения имеем ($T\ll\omega,\epsilon_F$; T,ϵ_F - температура и энергия Ферми в игле) получаем

$$I_{\Phi}(\omega)\propto\frac{2\pi e\omega^2}{\hbar}\mathrm{Sp}\left\{\frac{d}{d\epsilon}[(\hat{\bar{\alpha}}(\omega)\nabla\hat{T})\hat{\bar{E}}_0\hat{\rho}_c(\epsilon)(\hat{\bar{\alpha}}(\omega)\nabla\hat{T})^+\hat{\bar{E}}_0\hat{\rho}_t(\epsilon)]|_{\epsilon=\epsilon_F}\right\} \quad (10)$$

$$\nabla\hat{T}=\left\{\frac{dT_{ii'}^{nn'}}{d\vec{R}_{i'}}\right\}.$$

Вблизи резонансной частоты ТФ пропорционален квадрату поляризуемости молекулы адсорбата.

Происхождение ТФ в отсутствие приложенного напряжения возникает за счет модуляции эффективной величины асимметричного туннельного промежутка: кристалл+адсорбат-игла. Наличие адсорбата приводит к тому, что амплитуда модуляции этого промежутка сама зависит от частоты поля. В случае симметричного перехода эффект, как следует из формулы (8), отсутствует.

---

1. Binnig G., Quate C.F., Gerber C. Phys. Rev. Lett., 1986, **56**, 930.
2. Williams C.C., Wickramasinghe H.K. Appl. Phys. Lett., 1986, **49**, 1587.
3. Coombs J.H., Gimzewski J.K., Reihl B. et al. J. Microscopy, 1988, **152**, 325.
4. Hansma P.K., Drake B., Marti D. et al. Science, 1989, **243**, 641.
5. Stroscio J.A., Feenstra R.M., Fein A.P. Phys. Rev. Lett., 1986, **57**, 2579.
6. Feenstra R.M., Martensson P., Ludeke R. Material Res. Soc. Symp. Proc., 1989, **139**, 15.
7. Manassen Y., Hamers R.J., Demuth J.E., Castellano J.A. Jr. Phys. Rev. Lett., 1989, **62**, 2531.

8. Volcker M., Krieger W., Walther H. Phys. Rev. Lett., 1991, 66, 1717.
9. Caroli C., Combescot R., Nozieres P., Saint-James D. J. Phys. C, 1971, 4, 916.